

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Zuanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Zuanović

KEMIJSKA MODIFIKACIJA KITOZANA METALNIM IONIMA –
literaturni pregled

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

Članovi ispitne komisije: prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković
dr. sc. Anamarija Rogina
dr. sc. Dajana Milovac

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

U posljednjih nekoliko godina, zagađenje okoliša s ionima teških metala privlači pozornost mnogih istraživačkih skupina širom svijeta. Sve glasniji zahtjevi za njihovo uklanjanje iz industrijskih otpadnih voda i okoliša pretpostavljaju razvoj i testiranje novih materijala prikladnih za njihovo uklanjanje, s naglaskom na primjenu otpadnih biomaterijala. Kroz posljednja tri desetljeća, biopolimeri su intenzivno proučavani zbog njihove interakcije s metalnim ionima. Celuloza, hitin i kitozan su najčešće proučavani biopolimeri za sorpciju metalnih iona.

Hitin je glavna strukturalna komponenta skeleta rakova (npr, rakovi, kozice, insekti i škampi) i staničnih stijenki gljivica. Hitin je polimer izgrađen od acetilglukozaminskih jedinica. U slučaju nekih Mucorales vrsta, hitin je zamijenjen kitozanom, polimerom izgrađenim od glukozaminskih jedinica. Kitozan se komercijalno proizvodi deacetilacijom hitina i tipičan je biopolimer s odličnim svojstvima za vezanje metalnih iona. Metalni kationi mogu se adsorbirati kelacijama na amino i hidroksilne skupine kitozana u neutralnim otopinama. U slučaju aniona, sorpcija se radi elektrostatskim privlačenjem na protoniranim amino skupinama u kiselim otopinama. Prisutnost liganda i pH snažno utječu na jačinu i kapacite sorpcije iona. U ovom radu dan je pregled istraživanja provedenih na vezanju teških metala, poput: Cu, Zn, Cr, Pb, Hg na kitozanu.

Ključne riječi: hitin, kitozan, onečišćenje, teški metali

SUMMARY

When it comes to the environmental pollution of heavy metals, it's necessary to say that this has drawn the attention of numerous research groups all over the world. When it comes to the contamination with heavy metals, it's also notable that this has increased the concern of citizens. The reason to this is their toxicity in relation to low concentrations, the fact that they are not biodegradable and they are not prone to bioaccumulation. Increasing demand for the recovery of these metals from industrial wastewater emphasized the development and testing of new materials, including the use of heavy waste biomaterials. For the last three to four decades, the biopolymers are intensively studied because of their interaction with metal ions. Cellulose, chitin and chitosan are commonly studied biopolymers for sorption of metal ions.

It's important to mention that chitin is contained in the skeleton of the crustaceans, in fact, it's their main ingredient (eg, crab, shrimp, insects and shrimp) and cell walls of fungi. Chitin is a polymer composed of acetilglucosamine units. In the case of some Mucorales species, chitin is replaced by chitosan, a polymer composed of glucosamine units. Chitosan is commercially produced deacetylation of chitin and a typical biopolymer with excellent input of metal ions. The metal cations may be adsorbed on the chelating amino and hydroxyl groups of chitosan in near neutral solutions. In the case of metal anions, sorption is done by electrostatic attraction to the protonated amine groups in acidic solutions. However, the presence of the ligand and the pH highly regulate the sorption performance and input. In this article we will talk about examples with heavy metals such as Cu, Zn, Cr and toxic metals such as Pb, Hg.

Key words: chitin, chitosan, pollution, heavy metals

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆENITO O KITOZANU	2
2.1. Struktura hitina i kitozana.....	2
2.2. Dobivanje kitozana.....	5
3. Primjena u zaštiti okoliša	6
4. Pregled istraživanja o vezanju metalnih kationa	8
4.1. Pregled radova koji su istraživali vezanje bakra	10
4.2. Pregled radova koji su istraživali vezanje kroma	11
4.3. Pregled radova koji su istraživali vezanje zinka	12
4.4. Pregled radova koji su istraživali vezanje olova	13
4.5. Pregled radova koji su istraživali vezanje žive	15
5. ZAKLJUČAK	16
LITERATURA	17
ŽIVOTOPIS	19

1. UVOD

S povećanjem industrijalizacije i procesa rudarstva, zagađenje okoliša s ionima teških metala poraslo je na alarmantne razine. Teški metali kao zagađivači postoje u zraku, tlu i vodenim otpadnim tokovima u mnogim industrijama. Te industrije uglavnom su vezane za metalne oplata, proizvodnju kože, proizvodni pogoni, cementna keramika, bojenje biljaka i lijekova. Tlo koje okružuje te industrije također je zagađeno i može dodatno zagađivati površinske vode. Onečišćenje izvora vode teškim metalima je opasno za biljke, životinje i mikroorganizme i može imati velike posljedice za čovječanstvo. Kontaminacija okoliša je povećala zabrinutost građana zbog svoje toksičnosti u relativno niskoj koncentraciji i sklonosti bioakumuliranju. Teški metali nisu biorazgradivi i imaju tendenciju da se akumuliraju u živim organizmima, što je rezultiralo pogoršanjem javnog zdravlja i uzrokovanja raznih bolesti i poremećaja. Uklanjanje teških metala iona iz vode za piće je pravi izazov zbog njihovih količina u tragovima, formiranje kompleksa s prirodnim organskim tvarima, te toksičnog učinka čak i pri vrlo niskim koncentracijama. Nepravilno odbacivanje tih teških metala može izazvati ozbiljne probleme u okolišu.

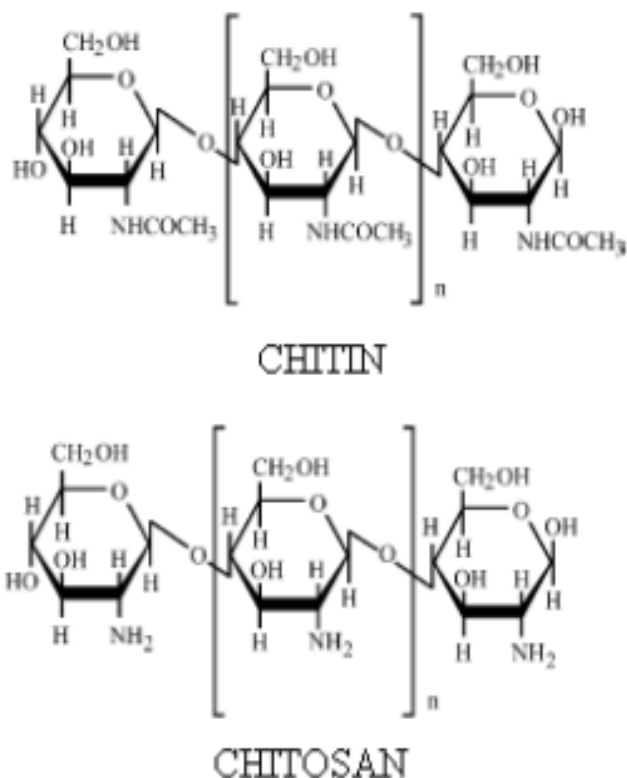
S obzirom na to, organizacije i industrije za zaštitu okoliša istražuju nove metode za kontroliranje otrovnog otpada i umanjivanje ili čak eliminiranje njegovog utjecaja na okoliš. Mnoge metode separacije kao što su kemijske padaline, reverzne osmoze, ionske izmjene i ugljična adsorpcija su korištene kako bi se uklonili metalni ioni iz otpadnih voda. No, te metode imaju nedostatke. Za posljednja tri desetljeća, adsorpcija, ionska izmjena i kelacija pomoću kelirajućih polimera posebno biopolimera naširoko se koriste već za metalne ione zbog svojih prednosti u odnosu na klasične metode. Te prednosti uključuju ekonomske i ekološke prednosti kao što su njihove niske cijene, dostupnost, ponovna uporaba, lako odvajanje, viši apsorpcijski kapacitet, selektivnost, jednostavnost rada, a velika učinkovitost uklanjanja. Adsorpcija je tehnika koja ne samo da može ukloniti čak i tragove metalnih iona iz vode, nego je također i vrlo selektivna. Adsorpcija se naširoko koristi za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda korištenjem kitozana. Detaljne studije za uklanjanje teških metala adsorpcije uključuje ravnotežu i kinetičke studije i utjecaje raznih faktora kao što su temperatura, pH i površine

2. OPĆENITO O KITOZANU

2.1. Struktura hitina i kitozana

Hitin je polimer N-acetilglukozamina u kojima su i acetil skupine izgubljene. Hitin je amid octene kiseline i nalazi se kao strukturni polisaharid u exoskeletonu rakova, kao što su kozice, rakovi i insekti i stjenkama stanice gljiva. Glavne komponente obloge artropoda sastoje od hitina. Opća formula hitina je $(C_8H_{13}NO_5)_n$, a sadrži 6,9% dušika.¹

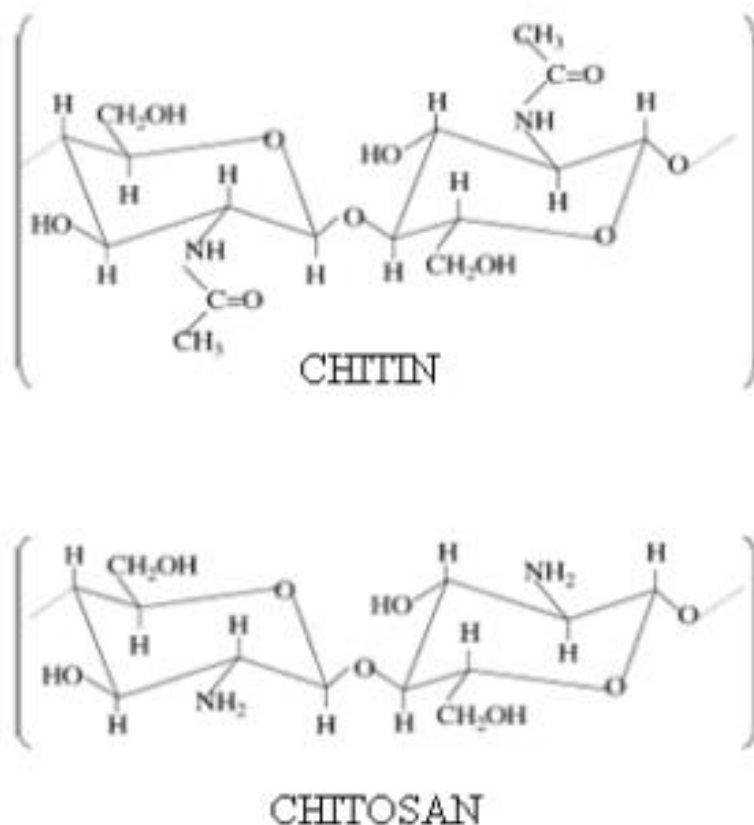
Slika 1. Haworthova struktura hitina i kitozana



Kitozan [poli (1,4- β -D-glucopyranosamine)] je djelomično N-deacetilirani hitin $(C_6H_{11}NO_4)_n$, a primarni amin. To je drugi najobilniji prirodni biopolimer. U kitozanu, amino skupina je slobodna i sadrži 8,7% dušika. Za razliku od hitina, većina acetil skupina su uklonjene u kitozanu (obično više od 70%). Ima iste β - (1,4) D-glukopiranozne jedinice

skeleta kao i kod celuloze, osim što je 2-hidroksi zamijenjen acetamid skupinom. Ukratko, hitin i kitozan su biopolimeri visoke molekularne mase glukozamina i Nacetylglucosamina.²

Slika 2. Konformacijska struktura hitina i kitozana



Proporcionalnošću acetiliranih i deacetiliranih grupa, tj. stupanjom acetilacije radimo razliku između hitina i kitozana.

Stupanj acetilacije određuje većinu svojstava kitozana, poput topljivosti, stupanj bubrenja u vodi, biodegradaciji, bioaktivnosti, itd.

Uvidom u stupanj deacetilacije možemo karakterizirati i kontrolirati kvalitetu proizvedenog kitozana.

Nekoliko analitičkih metoda se koristi za mjerenje stupnja deacetilacije, mnoge od njih ovise o otapanju kitozana u vodenim otopinama kiselina. Najčešće korištene metode su potenciometrija, UV spektroskopija, H-NMR i infracrvena spektroskopija.

Uz stupanj deacetilacije, molekularna težina ima najveći utjecaj na kemijska svojstva hitina i kitozana, bilo da se radi o čvrstom stanju ili otopini³.

Molekularna masa posebno ima utjecaj na viskoelastična svojstva otopine i hidratiziranih koloidinih formi.

Za razliku od hitina, kitozan se može otopiti u vodenim otopinama. Kitozan se može smatrati slabom bazom, jer se amino grupe, zastupljene po cijelom ovom linearnom polimeru, mogu protonirati.

Kitozan podliježe tipičnim reakcijama neutralizacije, razrijeđene anorganske kiseline su dobra otapala za kitozan, sa organskim kiselinama tvori topive soli.

Većina nepolarnih organskih otapala ne može otopiti kitozan

Kitozan se termički raspada prije staklastog prijelaza, što je tipično za polisaharide sa visokim udjelom vodika, stoga pripravak bilo kakvih materijala poput filmova, gelova, spužvi, vlakana, čestica, itd. se radi preko otopina kitozana.

Adsorpcija kao proces uključuje ionske, hidrofobne, Van der Waalsove, sile, i vodikove veze. Kitozan ima funkcionalne skupine koje mogu međudjelovati sa molekulama različitog tipa.

Proučavane su adsorpcije proteina, lipida, metala, aromatičnih molekula i boja na kitozanu. Adsorpcijski kapacitet kitozana i stabilnost metal-kitozan kompleksa ovisi uglavnom o stupnju deacetilacije. Uočeno je da se vezivanje metalnih iona povećava s pH, što upućuje na to da neprotonirane amino grupe vežu ionu. Adsorpcija metala može ovisiti i o stupnju mješljivosti i formi u kojoj se kitozan nalazi (prašak, gel, vlakna ili film).

Afinitet kitozana za katione metala može se ovako prikazati $\text{Cu(II)} \geq \text{Hg(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}, \text{Ca(II)}$

Biorazgradivi materijali imaju široku primjenu u medicini, agrokulturi, pakiranju, itd.

Biodegradacija se sastoji od prirodnih procesa koji uključuju organizme čijim djelovanjem se spoj raspada, mineralizira i redistributira.

Hitinaza i ostali enzimi sposobni za degradaciju kitozana su sveprisutni u prirodi. Enzimska degradacija kitozana obično vodi ka otpuštanju aminošećera koji se mogu inkorporirati u glikoproteine i glikozaminoglikani.

Kitozan je biokompatibilni polimer, što znači da u kontaktu sa živućim sistemom ne djeluje štetno, njegova toksičnost iznosi 16g/kg (oralno ispitivanje na miševima) što je približno toksičnosti soli ili šećera.

2.2. Dobivanje kitozana

Ljuske/oklop škampa je dobro ispran vodom i osušen, zatim se osušene ljuske demineraliziraju koristeći 1N HCL (1:15 w/v) pri sobnoj temperaturi (približno 30 °C) 6 sati. Talog se ispiru destiliranom vodom sve dok pH ne dosegne vrijednost od 6.5 – 7. Talog se potom suši i deproteinizira sa 3.5% otopinom NaOH (1:10 w/v) pri 65°C u vremenu od 2 sata, i s NaOCL (0.315%) uklanjamo boju iz ljuski.

Talog ponovno ispiru destiliranom vodom do vrijednosti pH od 6.5-7. Hitin se potom suši, melje i prosijava. Ovako dobiveni hitin se potom deacetilizira u 50% NaOH (1:10 w:v) pri 100°C u vremenu od 5 sati. Dobiveni kitozan se ispiru običnom vodom, potom destiliranom vodom do vrijednost pH 6.5-7.5.⁴

3. Primjena u zaštiti okoliša

Kitozani dobiveni iz egzoskeleta različitih organizama imaju vrlo raznolik spektar primjene (Flocculants za oporavak proteina, zagađenja, itd).

Veliki potencijal kitozana se odnosi na njegova poli-kationska svojstva. Ta svojstva su jedinstvena među polisaharidima.⁵ Zbog prisutnosti i amino i hidroksilnih skupina, kitozan je potencijalni kandidat za sorpcije teških metala i boja. Struktura kitozana omogućuje odlično kompleksiranje i kelaciju s metalnim ionima, osobito s prijelaznim i interprijelaznim metalima.

Uvelike se koristi za različite primjene kao otopine, gelovi, ili folija i vlakna. Otopinska svojstva kitozana ovise o prosječnom stupanj acetilacije (DA) i raspodjeli acetil skupina duž glavnog lanca uz molekularnu masu. Deacetiliranje, obično se obavlja u čvrstom stanju, daje nepravilnu strukturu zbog polukristaliničnog karaktera početnog polimera. Uloga protonacije kitozana u prisustvu octene kiseline i klorovodične kiseline na topivost prikazana je na osnovu ovisnosti o stupnju ionizacije na pH i pK kiseline. Poznato je da kitozan ima dobru sposobnost kroz kompleksiranja specifičnih interakcija -NH₂ skupina s teškim metalima.⁶

Radioaktivni kobalt (⁶⁰Co) je vrlo otrovan i njegova odvojenost i izolacija su bitni za smanjenje radioaktivnog otpada tijekom postupaka dekontaminacije nuklearnog reaktora. Proučavana je kitozanska sorpcija slobodnog i kompleksnog Co(II), Cu(II) i nitril-kiseline (NTA) na biosorbent.⁷

Čimbenici koji kontroliraju sorpciju Co(II), Cu(II) i NTA uključujući ulogu pH vrijednosti detaljno su ispitivani. S pH vrijednošću iznad 5, upijanje NTA je utvrđeno da je više u prisutnosti metalnih iona nego u njihovoj odsutnosti. Učinak NTA bio je više izražen u prisutnosti bakra, nego u prisutnosti kobalta. Značajna promjena u selektivnosti kitozana prema metalnim ionima iz NTA medija zabilježena je s obzirom na promjene pH vrijednosti. Pri pH vrijednosti 2,9, upijanje kobalta bilo je veće od upijanja bakra, a selektivnost je bila obrnuta na pH vrijednosti 6,0. Prozirna tanka membrana kitozana pripremljena postupkom lijevanja otopine je istraživena za adsorpciju iona bakra u vodenoj otopini. Struktura i morfologija membrane karakterizirani su SEM analizom i FTIR analizom.⁸

Rezultati dobiveni iz studija pokazali su da se proces adsorpcije može opisati pomoću modelom pseudo drugog reda, što kazuje da se radi o kemisorpciji. Kitozan sorbenti umreženi i označeni s amido ili karboksilnim grupama, su korišteni za sorpciju unosa Cu(II), i Cr(VI). Provedene su studije sorpcije ovih metalnih iona pri različitim pH vrijednostima i početne koncentracije iona. Također su izračunati termodinamički parametri postupka sorpcije. Regeneracija sorbenata potvrđena je u četiri uzastopna ciklusa pokusa sorpcije-desorpcije, bez značajnog gubitka kapaciteta sorpcije.

Kitozan obložene na polivinil klorid kuglice i karakteriziran FTIR spektrom, poroznost i analiza površine je korištena za adsorpciju bakar(II) i nikal(II) iona. Provdene su detaljne studije faktora koji utječu na stupanj adsorpcije, uključujući pH vrijednost, agitaciju vremena, koncentraciju adsorbata i količine adsorbensa. Eksperimentalni rezultati ukazuju na to da su PVC zrnca prevučena kitozonom učinkoviti sorbenti za uklanjanje Cu(II) i Ni(II) ionima iz vodenog medija.⁹

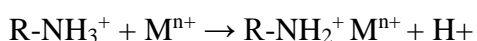
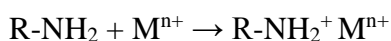
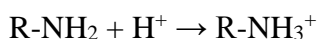
Primjena kitozana u vezivanju kationa teških metala iz tla, voda, itd. je opisana u slijedećem odlomku.

4. Pregled istraživanja o vezanju metalnih kationa

U svom prirodnom stanju, kitozan ima neke ozbiljne nedostatke koji uključuju njegovu topljivost u kiselim uvjetima ($\text{pH} < 3$) i niska mehanička čvrstoća.¹⁰

S obzirom na ova ograničenja, unakrsno povezivanje kitozana prikladnim umrežavanjem se izvodi tako da ne samo da ga stabilizira u kiselim uvjetima, nego povećava i mehanička svojstva. Dobro je poznata činjenica da kitozan može selektivno biti uvezan s određenim metalnim ionima. Pročišćavanje otpadnih voda koje uključuju uklanjanje teških metala i radio izotopa s očuvanjem vrijednih metala, glavna su primjena svojstva vezanja metala kitozanom.¹¹

Među mnogim biopolimerima, kitozan ima najveću sposobnost adsorpcije za metale, jer amino i / ili hidroksi skupine na kitozan lancima služe kao koordinacijska mjesta. Kitozan je bifunkcionalni prirodni polimer koji ima amine i hidroksilne funkcionalne skupine koje povećavaju njegovu sposobnost sorpcije mnogo puta. Unos metalnih iona na kitozan može se odvijati kroz različite mehanizme uključujući kelaciju metalnih kationa na slobodnom elektroničkom duplikatu amino skupine, odnosno mehanizam ionske izmjene. Dušikov atom amino skupine ima jedan slobodni elektronski par, dok vodikov atom hidroksilne skupine ima dva usamljena para elektrona koji mogu vezati proton ili metalni ion kroz par elektrona koji tvore kompleks. Zbog većeg elektronegativiteta atoma kisika od atoma dušika, atom dušika ima veću sklonost doniranju usamljenog para elektrona za dijeljenje s metalnim ionom, čime se dobije kompleks metala atoma kisika. Stoga amino skupina odgovorna za unos metalnih kationa mehanizmom kelacije kako slijedi:



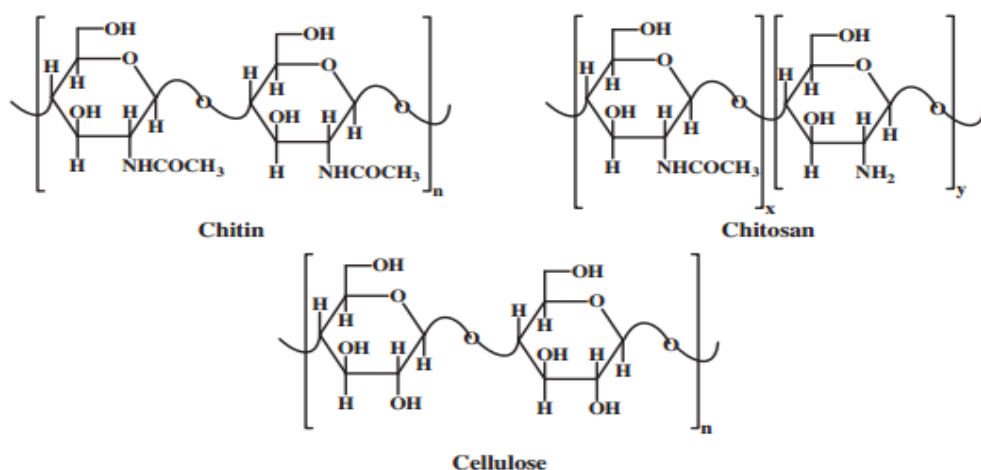
Svojstva sorpcije polimera su također jako kontrolirana kemijskom modifikacijom polimera. Sinteza membrane kitozana objašnjena je putem postupka lijevanja otopine. Ove membrane kitozana kompleksirane s raznim metalnim ionima poput Cu(II), Fe(III), La

(III), Mo (VI) i Zr (IV) se koriste za As(V) sorpcije. Fe(III).kitozan pokazuje bolju učinkovitost sorpcije ($91 \pm 2\%$) za As(V) iz morske vode od La (III).kitozana ($80 \pm 2\%$). Ovi materijali su se i dalje koristili za prekoncentraciju As(V) u vodenom mediju poput vode iz slavine, podzemne vode i morske vode.

Vold i suradnici¹² objavili su metode za kvantificiranje vezivanje različitih iona kitozana kroz određivanje koeficijenata selektivnosti i proučavali su utjecaj pH, ionske jakosti i frakcije acetiliranih jedinica na koeficijent selektivnosti. ¹H NMR spektroskopija je upotrijebljena za određivanje dijela acetiliranih jedinica. Uočeno je da kitozan ne pokazuje selektivnost u vezanju kloridnih iona nitrata, a uočena je visoka selektivnost prema molibdat polyoxyanionima s koeficijentima selektivnosti oko 100. Slično tomu, kitozan je pokazao snažnu selektivnost prema bakru (Cu^{2+}) u odnosu na metalni ioni cinka (Zn^{2+}), kadmija (Cd^{2+}) i nikla (Ni^{2+}), s koeficijentima selektivnosti u rasponu od 10 do 1000, a malo ili nimalo selektivnost uočeno je s drugim metalnim ionima.

Koeficijenti selektivnosti kitozana prema metalnim ionima nisu bili pod utjecajem ionske jakosti i pH. Tabakci i suradnici¹³ govore o karakterizaciji sinteze i procjeni svojstava sorpcije kitozan-vezanih kaliks[4]arena kelacijskih polimera za sorpciju teških metalnih iona CO_2^{+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} i dikromat aniona $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / $\text{HCr}_2\text{O}_7^{-}$. Sorpcijske studije su pokazale da je kitozan-vezani kaliks[4]aren izvrstan sorbent, a utvrđeno je da je originalni kitozan siromašniji sorbent. Sorpcijske studije dikromata aniona pokazale su kako je kitozan-vezani kaliks[4]aren vrlo učinkovita sorbent na pH 1,5.

Slika 3. Kemijska struktura celuloze, hitina i kitozana



4.1. Pregled radova koji su istraživali vezanje bakra

Ispitivanje kompleksne formacije s bakrom u razrijeđenoj otopini daje dva različita kompleksa koja ovise o pH vrijednosti i sadržaju bakra. Kelacija ovisi o fizičkom stanju kitozana (prah, gel, vlakna, film) i bolja kelacija se dobija za veće stupnjeve deacetilacije hitina.

Niassar i suradnici¹⁴ proučavali su učinak morfologije kitozan membrane na adsorpciju ion bakra. Sintetizirane su makropore membrane kitozana s različitim polimernim koncentracijama i silicija na omjere kitozana. Membranska građa i površine su karakterizirane SEM-om i AFM-om. Opaženo je da povećanje koncentracije polimera rezultira povećanom adsorpcijom bakra. Povećanje omjera silicija na kitozanu rezultiralo je većom poroznosti membrana i hrapavosti površine, što je više amino skupine učinilo više dostupnima za ione bakra što je rezultiralo većom sorpcijom. Količina iona bakra sorbiranih membranom s najvećom poroznosti i hrapavosti membrane bila je 5.9 mg / g, najviši iznos postignut s početnom koncentracijom bakra od 125 ppm.

Istraživana je sorpcija bakra od strane kitozana u prisutnosti citrata na različitim omjerima metala/liganda. Rezultati su pokazali da se unos bakra u kiseloj otopini odvija kroz elektrostatsko privlačenje između protoniranih amino skupina kitozana i anionskih kompleksa bakar-citrata. Vrlo malo ili nimalo sorpcija se dogodi ispod pH vrijednosti 3, zbog konkurencije iz disocijativnih anionskih lanaca i iona suprotnog naboja dobivenih disocijacijom kiseline koja se koristi za kontrolu pH vrijednosti. Sorpcija bakra je značajna kada dio anionskih bakar kompleksa premaši onaj kod anionskih liganda bez bakra.

Hidrogelovi kitozana, itakonske i metakrilne kiseline koriste se za uklanjanje Cu^{2+} iona iz vodenih otopina pomoću serije adsorpcijskih tehnika. Ispitivan je učinak pH vrijednosti, doze adsorbenta, početne koncentracije metalnih iona, kontaktno vrijeme i temperatura u opsegu adsorpcije. FTIR spektri su pokazali uključenost NH_2 , $-\text{OH}$ i $-\text{COOH}$ skupina u adsorpciji Cu^{2+} iona. Fazne Slike AFM pokazuju da se sorpcija dogodila i na površini hidrogela. Podaci ekvilibrija su analizirani pomoću Langmuir, Freundlich i Redlich-Peterson izoterma, a najbolju interpretaciju je dao Redlich-Peterson.

Eksperimenti desorpcije su pokazali da se ovi hidrogelovi mogu ponovno koristiti bez značajnih gubitaka početnih svojstava, čak i nakon tri adsorpcijaks-sorpcijska ciklusa. McKay i sur³ istraživali su sorpciju Cu^{2+} iona iz otopine na hitozan na dvije pH vrijednosti. Podaci adsorpcije su analizirani pomoću Langmuir, Freundlich i Redlich-Peterson jednadžbi. Langmuir jednadžba je najbolji model ravnoteže od tri modela za sorpciju iona bakra na kitozan. Ngah i sur⁴ istraživali su adsorpciju Cu^{2+} iona na kitozan i umrežene kitozan kuglice pomoću Batch eksperimenata adsorpcije kao funkcija pH vrijednosti, razdoblja agitacije, stope agitacije i koncentracije Cu^{2+} iona. Kitozan kuglice umrežene s glutaraldehydom, epiklorhidrina (ECH) i etilenglikol diglicidil eter su netopivi u vodenoj kiselini i alkalnoj otopini. Optimalna Cu^{2+} sorpcija je pronađena kod pH vrijednosti 6,0. Studije pokazuju da se Cu^{2+} može učinkovito odstraniti pomoću kitozana i umreženih kitozan kuglica.

4.2. Pregled radova koji su istraživali vezanje kroma

Balasubramanian i suradnici¹⁵ pisali su o upotrebi Novel kuglica za uklanjanje Cr^{3+} iz vodenih otopina. Ove kuglice s različitim omjerima poli(vinil alkohol)/limunska kiselina/kitozan su procijenjeni za uklanjanje Cr^{3+} iona. Opaženo je da su kuglice s omjerom mase poli(vinil alkohol)/limunske kiseline/kitozan 1/5/1 pokazali najviši stupanj adsorpcije Cr^{3+} iona. Podaci kinetike sorpcije otkrivaju jednadžbu pseudo-drugog-reda s visokim koeficijentima regresije. Visoka učinkovitost i višekratno korištenje ovih kuglica čine ih atraktivnim sorbentom za uklanjanje Cr^{3+} i eventualno drugih metala u vodenim otopinama.

Adsorpcija Cr^{6+} na četiri različita adsorbenta odnosno aktivni ugljen, kitozan, ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom, i ugljikove nanocjevčice s više stijenski, iz čega je vidljiva funkcija vremena, pH, početna koncentracija Cr^{6+} , doza adsorbenta i ko-prisutnost konkurentnih aniona. Stupanj adsorpcije je bio na maksimumu pri niskom pH tj. pH 4. Iz

ovih četiriju adsorbensa, opseg adsorpcije je bio na maksimumu kod aktivnog ugljena i kitozana. Visoka učinkovitost aktivnog ugljena može se pripisati njegovoj vrlo funkcionalnoj i poroznoj prirodi, a visoka učinkovitost kitozana se pripisuje njegovim protoniranim aminima.

4.3. Pregled radova koji su istraživali vezanje zinka

Milosavljević i sur¹⁶ istraživali su uklanjanje Zn^{2+} iona iz vodene otopine pomoću novih pH-osjetljivih hidrogelova temeljenih na kitozanu, itakonskoj kiselini i metakrilnoj kiselini. Proučavan je učinak pH vrijednosti, početne koncentracije metalnih iona i temperature na adsorpciju. Negativne vrijednosti slobodne energije i entalpije govore o spontanoj i egzotermnoj prirodi adsorpcije. Oticanje kao i adsorpcijski kapacitet hidrogelova povećavaju se porastom temperature. Kitozan alfa-ketoglutarne kiseline i hydroxamated kitozan alfa-ketoglutarne kiseline, karakteriziran ^{13}C NMR i X-zrakama su se uspješno koristili za adsorpciju Zn^{2+} iona.

Kinetički eksperimentalni podaci dobro koreliraju s kinetičkim modelom drugog reda, što znači kemijsku sorpciju kao korak koji određuje brzinu. Utvrđeno je kako su N atom amino skupine, O atom hidroksamske kiseline i O atom karbonilne skupine odgovorni za koordinaciju s Zn^{2+} ionima. Graft kopolimer kitozana i N-vinil-formamid sintetizirani postupkom polimerizacije slobodnim radikalima koristeći bromat / cikloheksanon redoks i karakteriziran infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom istraženi su za mogućnost sorpcije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Hg^{2+} .

4.4. Pregled radova koji su istraživali vezanje olova

Anantha Ratna Kumari i Kota Sobha¹⁷ su testirali mješavinu perja Emu-a i kitozana u omjeru 5:1 u obliku filma kao adsorbent za olovo iz vodene otopine.

Također su testirani parametri koji utječu na sorpciju, poput kontaktnog vremena, pH otopine, koji je varirao od 2 do 9, početna koncentracija otopine olova (od 20mg/L do 100 mg/L), mase adsorbenta (150 mg do 450 mg), i temperature koja je bila u rasponu od 10°C do 50°C.

Preostala koncentracija olova u vodenoj otopini je određena AAS metodom.

U prvih pet minuta postotak uklonjenog olova je bio 68.7% i postepeno je rastao do 93% u vremenu od 70 minuta, poslije tih 70 minuta postotak uklonjene žive je ostao nepromijenjen.

U početnom stadiju sorpcija je brža zbog više dostupnih mjesta na adsorbentu i van der Waalsovih privlačnih sila između adsorbenta i adsorbansa.

pH vodene otopine utječe na naboj površine adsorbenta i stupanj ionizacije, najveći postotak uklonjenog olova od 93.5 % postignut je pri pH 4, na nižem pH adsorpcija je niska zbog velike koncentracije pozitivno nabijenih hidronijum iona (H_3O^+) koji mogu zauzeti mjesta metalnom ionu na adsorbentu, pri pH od 4 do 9 također je zabilježena manja sorpcija što je vjerojatno uzrokovano većom koncentracijom hidroksidnog iona koji tvori komplekse s ionima olova u otopini.

Najveći postotak uklonjenog olova od 93.5% je također postignut kada je početna koncentracija žive bila 20mg/L.

Što se tiče količine adsorbenta, značajan porast uklonjenog olova od 88,6% do 94,1% je postignut povećanjem mase filma s 3 na 7 g/L i ostala je ista iako je daljne dodavana mješavina perja i kitozana, naglo povećanje je zbog veće površine adsorbenta i broja mogućih vezivnih mjesta.

Postotak uklonjenog olova se povećao sa 92.76% na 94.1% kada je temperatura podignuta sa 10°C na 30°C, što ukazuje na endotermnost procesa.

Maksimalni adsorpcijski kapacitet DNF-CH je 70,42 mg/g.

Bingjie Liu i suradnici¹⁸ su sintetizirali kuglice kitozana modificiranog s tetraetilpentaminom (TEPA) koje su imale implementirane Pb^{2+} ione (Pb-ITMCB) za selektivnu apsorpciju iona olova iz vodenih otopina metala

Rezultati studije pokazuju da funkcionalne skupine $-NH_2$, $-NH-$, $-OH$ su uključene u tvorenje kompleksa s Pb^{2+} ionima (FTIR spektar), da se sorpcija vrši i na površini i u unutrašnjosti kuglica (SEM i TEM mikrografi), kao da je i sama sorpcija jako ovisna o pH otopine i temperature.

Podaci kinetike sorpcije otkrivaju jednadžbu pseudo-drugog-reda, kao i da Langmuirov model najbolje opisuje ravnotežu reakcije.

Kuglice Pb-ITCMB mogu biti ponovno korištene najmanje 10 puta i pokazale su se vrlo efikasne pri odstranjivanju iona olova.

4.5. Pregled radova koji su istraživali vezanje žive

Rocha i suradnici¹⁹ su ispitivali učinkovitost filmova kitozana modificiranih genipinom (Ch_g) i genipinom i kafeinskom kiselinom (Ch_{g+caf}) na uklanjanje žive iz vodenih otopina. Istraživanje je pokazalo da efikasnost procesa ovisi o uvjetima u kojima je proveden eksperiment.

Kada nisu bili prisutni drugi metalni ioni koji bi se adsorbirali na film, nekoliko miligrama filma po litri ($m_{ch}/V = 0,05\text{g/L}$) je ostvarilo učinkovitost od 79% do 94%.

Uklanjanje je bilo uspješno i u otopinama gdje su bili prisutni i drugi metalni ioni, poput $Cd(II)$ i $Pb(II)$ gdje su se filmovi pokazali kao selektivniji ka $Hg(II)$ ionima.

U složenijim uzorcima, poput vodenih rijeka ili morskih voda, efikasnost je manja zbog kompleksnije prirode medija, ali ponajviše zbog prisutnosti žive u raznim formama.

Jednadžba pseudo-prvog reda najbolje pokazuje kinetiku sorpcije, difuzijski modeli sugeriraju prisutnost dvije faze sorpcijskog procesa, pretpostavlja se difuzija $Hg(II)$ iona u pore različitih veličina (prvo difundiraju u veće pore, potom manje).

Rezultati ekvilibrija su dobro opisani Sipsovom izotermom koja pokazuje sorpcijski kapacitet (jednog sloja) od 2.2 i 4.0 mg/g za Ch_g i Ch_{g+caf} filmove.

5. ZAKLJUČAK

U novije vrijeme zagađenje okoliša s ionima teških metala poraslo je na alarmantni nivo. Zbog svoje nebiorazgradive prirode, toksičnosti u relativno niskoj koncentraciji i sklonosti bioakumulacije, ovi metalni ioni su velika prijetnja ne samo za ljudsko zdravlje, nego i za sve ostale organizme. Oporavak od tih metala iz industrijskih otpadnih voda je postao bitan uvjet za moderna istraživanja i tehnologije. Ova potreba je inspirirala mnoge znanstvenike širom svijeta za testiranje i razvoj novih ubijajućih materijala, uključujući korištenje obilnih otpada biomaterijala.

Tehnolozi, istraživači i znanstvenici intenzivno su proučavali, razvijali i ispitivali mnoge sorbense izvedene iz biopolimera. Među raznim biopolimerima, hitin i kitozan koji su glavna strukturalna komponenta egzoskeletona rakova i stanične stijenke gljivica su najčešće proučavani biopolimeri za sorpciju metalnih iona zbog svoje izvrsne interakcije s metalnim ionima. Uporaba ovih biopolimera nije samo ekološki prihvatljiva i jeftina, nego je njihova ponovna upotreba izvanredna. Sorpcija metalnih iona odvija se kroz kelaciju na amino i hidroksilne skupine kitozana. U slučaju metalnih aniona, sorpcije se nastavlja elektrostatskim privlačenjem na protonirane amino skupine u kiselim otopinama. Na sorpciju ionskih vrsta na kitozan utječu i vanjski kao i unutarnji čimbenici okoliša.

Vanjski čimbenici uključuju prisutnost liganda, temperature i pH vrijednost otopine dok interni faktori uključuju stupanj deacetilacije i kristalnosti koji kontroliraju bubrenja i širenja svojstva kitozana. Svojstva sorpcije mogu se poboljšati fizičkom modifikacijom kitozana, uključujući proizvodnju gel kuglica i smanjenje kristalnosti. Kitozani modificirani putem nekoliko metoda intenzivno su korišteni za sorpcije metala poput Cu, Zn, Ni, Cr, Co Pb, Hg. Identifikacija čimbenika koji utječu na proces sorpcije pomaže u dizajniranju novih derivata kitozana i povećavanju učinkovitosti sorpcije metalnih iona, odnosno smanjenje zagađenja našeg eko-sustava teškim metalima

LITERATURA

1. B.A. Bolto, L. Pawlowski., Waste Water Treatment by Ion Exchange. Chapman and Hall, New York, 1987
2. JI Simionato, A.T. Paulino, J.C. Garcia, J. Nozaki., Polym. Inter., 2006, 55,
3. A. Bhatnagar; M. Sillanpaa. Advance Colloid Interface Science, 2009
4. Alaa Jabbar, Al-Manhel, Asaad Rehman Saeed Al-Hilphy, Alaa Kareem Niamah, Food Science Dep., Agriculture College, Basrah University, Basrah, Iraq, 2006, 2
5. Y.A. Aydin, N.D. Aksoy., Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics, Chem. Eng. J., 151 (2009), 188-194
6. A.N. Padala, A. Bhaskarapillai, S. Velmurugan, S.V. Narasimhan., Separation and Purification Technology, 2004,
7. A.T. Paulino, L.A. Belfiore, L.T. Kubota, E.C. Muniz, V.C. Almeida. E.B. Tambourgi., Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels, Desalination, 275 (2011), 187-196
8. C. Jung, J. Heo, J. Han, N. Her, S.J. Lee, J. Ohd, J. Ryu, Y. Yoon. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes, Separation and Purification Technology, 106 (2013), 63-71,
9. C.F. Francisco, F.C.F. Barros, F.W. Sousa, R.M. Cavalcante, T.V. Carvalho, F.S. Dias, D.C. Queiroz, L.C.G. Vasconcellos, R.F. Nascimento. Clean, 2008
10. J. Barcicki, L. Pawlowski, A. Cichocki, L. Zagulski, Physicochemical Methods for Water and Wastewater Treatment. u: Pawlowski, L. (Ed.), Pergamon, London, 1980
11. I.M.N. Vold, K.M. Varum, E. Guibalb, O. Smidsrød., Carbohydrate Polymers u: Binding of ions to chitosan - selectivity studies, Department of Biotechnology, Norwegian Biopolymer Laboratory (NOBIPOL), Norwegian University of Science and Technology, 2003, 471-477
12. M. Tabakci, M. Yilmaz., Bioresource Technology, 2008, 99
13. A. Ghaee, S.M. Niassar, J. Barzin, T. Matsuura., Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption, Chemical Engineering Journal, 165 (2010), 46-55

14. X. Zuo, R. Balasubramanian, Evaluation of a novel chitosan polymer-based adsorbent for the removal of chromium (III) in aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, , 92 (2013), 2181–2186
15. N.B. Milosavljević, M.D. Ristić, A.A. Perić-Grujić. J.M. Filipović, S.B. Strbac, Z.L. Rakočević, M.T.K. Krušić., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 388
16. Ratna Kumari, A., Sobha, K., Removal of lead by adsorption with the renewable biopolymer composite of feather (*Dromaius novaehollandiae*) and chitosan (*Agaricus bisporus*), *Environmental Technology & Innovation*, 2016
17. Bingjie Liu, Wei Chen, Xiaoning Peng, Qiqi Cao, Qianrui Wang, Dongfeng Wang, Xianghong Meng, Guangli Yu, Biosorption of lead from aqueous solutions by ion-imprinted tetraethylenepentamine modified chitosan beads, *International Journal of Biological Macromolecules*
18. Luciana S. Rocha, Ângela Almeida, Cláudia Nunes, Bruno Henriques, Manuel A. Coimbra, Cláudia B. Lopes, Carlos M. Silva, Armando C. Duarte, Eduarda Pereira, Simple and effective chitosan based films for the removal of Hg from waters: Equilibrium, kinetic and ionic competition, Department of Chemistry/CESAM, University of Aveiro, Aveiro, Portugal, CIIMAR, Interdisciplinary Centre of Marine and Environmental Research, Rua dos Bragas 289, Porto, Portugal

ŽIVOTOPIS

Rođen sam 8. lipnja 1993. u Rijeci, u Republici Hrvatskoj. Pohađao sam *Osnovnu školu Karlobag* u Karlobagu te nakon toga upisujem opću gimnaziju u *Gimnaziji Gospić* u Gospiću. Maturirao sam 2012. godine i iste godine upisujem se na *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije* Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradio sam u laboratoriju kontrole kvalitete *Calcit-Lika d.o.o* koja je obuhvatila analizu i ispitivanje na suhim materijala (određivanje sastava i veličine čestica, vlage, optičkih svojstava, itd.) i na punilima (određivanje veličine čestica, suhe tvari, optičkih svojstava, viskoznosti, pH, i mikrobiološka analiza).

Završio sam preddiplomski studij *Kemija i inženjerstvo materijala*, 2016. godine, obranom završnog rada pod mentorstvom prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića, s temom „Kemijska modifikacija kitozana metalnim ionima“ te iste godine upisujem diplomski studij *Kemija i inženjerstvo materijala* na istom fakultetu.